

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-197758

⑤Int_Cl_4

識別記号

厅内整理番号

④公開 昭和60年(1985)10月7日

C 08 L 71/00
C 08 K 13/02
// (C 08 K 13/02
5:13
3:32
5:52)

8319-4 J
6681-4 J
6681-4 J
6681-4 J
6681-4 J
6681-4 J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 4 頁)

⑤④発明の名称 被覆用樹脂組成物

②特 題 昭59-54003

②出 願 昭59(1984)3月21日

⑫発 明 者 古 城 英 彦 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社
内

②発 明 者 秋 本 耕 司 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社
内

⑬発 明 者 瓜 原 一 弘 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社
内

⑦出願人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

⑦代理人 弁理士 古谷 肇

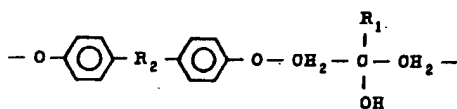
明細書

1. 発明の名称

被覆用樹脂組成物

2 特許請求の範囲

必須の成分として、一般式



(式中 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は $-OH$ 、 $-$ 又

は $\begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{OH}_2 \end{array}$) で示される繰り返し単位を 55 以上

有するポリヒドロキシエーテル(A)と、

隣接水酸基を有する多価フェノールカルボン酸多価アルコールエステル (B-1)、隣接水酸基を有する多核多価フェノール (B-2) 及び少なく共 1 個の P-OH 結合を有するリンの酸、そのエステル又はそれらの塩 (B-3) からなる群から選ばれた一種又は二種以上の化合物とを含有する被覆用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な金属防蝕用被覆剤に関する。

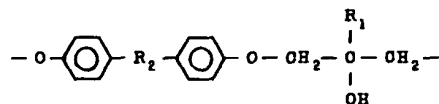
更に詳しくは、特定のキレート反応性樹脂を有効成分とする被覆用樹脂組成物に関するもので、それだけで造膜性を持つラッカー型防蝕塗料に関するものである。特に錆の認められない銅板や脱錆銅板は勿論のこと、発錆銅板あるいは下地処理の不備な銅板及び亜鉛銅板、アルミニウム、ステンレス等に対してすぐれた密着性及び防蝕性を有する被覆用樹脂組成物に関するものである。

従来のランカー型塗料は、発錆銅板等に対して単に浸透性を持たせたものであり、その密着性や特に防蝕性が劣るため用途が限定されている。

本発明者らはかかる従来のラッカー型塗料の欠点を改良すべく鋭意研究の結果、エポキシ樹脂をベースにして高分子量化し、且つ金属とキレート形成能を持たせた樹脂を有効成分とする組成物が従来のラッカー型塗料にくらべて金属

に対してすぐれた 着性と特に著しくすぐれた 防蝕性を有することを見出し本発明に到達した。

即ち、本発明の被覆用樹脂組成物は、必須の成分として一般式



(式中 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は $\text{—OH}_2\text{—}$ 又は

$\begin{array}{c} \text{OH}_3 \\ | \\ \text{—O—} \\ | \\ \text{OH}_3 \end{array}$) で示される繰り返し単位を 35 以上有するポリヒドロキシエーテル(A)と、

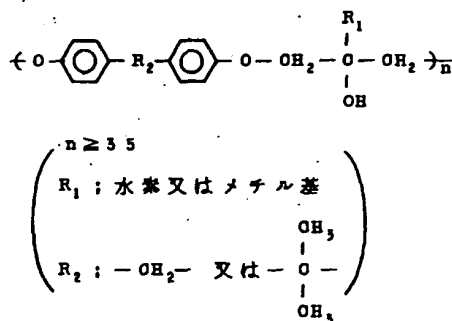
隣接水酸基を有する多価フェノールカルボン酸多価アルコールエステル(B-1)、隣接水酸基を有する多核多価フェノール(B-2)及び少なく共1個の P—OB 結合を有するリンの酸、そのエステル又はそれらの塩(B-3)からなる群から選ばれた一種又は二種以上の化合物とを含有するものである。

る。

本発明に用いる分子中に隣接水酸基を含有する多価フェノールカルボン酸の多価アルコールエステル(B-1)としては、次のものが挙げられる。

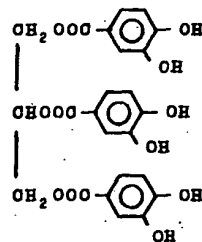
即ち、多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール等のジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール、ペンタエリスリトール、ソルビット、グルコース等の4価以上のポリオール等を用いることができ、隣接水酸基含有の多価フェノールカルボン酸成分としては、カテコール-3-カルボン酸、カテコール-4-カルボン酸(プロトカテキユ酸)、没食子酸(3,4,5-トリオキシ安息香酸)、m-ジ没食子酸、ピロガロール-4-カルボン酸、ピロガロール-4,6-ジカルボン酸、タンニン酸等を用いる事ができ、エステルの代表的な構造は例えばグリセリンとプロトカテキユ酸のエステルの場合

本発明の必須成分であるポリヒドロキシエーテル(A)は、一般式



で表わされる熱可塑性樹脂であり、その通常の分子量は、10,000~200,000であり、好ましくは30,000~100,000のものが使用される。

ポリヒドロキシエーテル(A)は、2価フェノールとエビハロヒドリンをアルカリ金属水酸化物の存在下で実質上当モルの割合で反応せしめて得られる。またポリヒドロキシエーテル(A)は、上記2価フェノールのジエポキシ化合物と2価フェノールを溶媒を用いて塩基性触媒の存在下で実質上当モルの割合で反応せしめても得られ



であり、この他に高次縮合物も含まれているものと思われる。

本発明に用いる隣接水酸基を持つ多核多価フェノール(B-2)としては好ましいものとしては次のものが挙げられる。カテコールのホルマリン縮合物及びカテコール-3(或は4)-カルボン酸(又はそのエステル)のホルマリン縮合物、ピロガロールのホルマリン縮合物、ピロガロール-4-カルボン酸(又はそのエステル)のホルマリン縮合物、又ピロガロール-4,6-ジカルボン酸(又はそのエステル)のホルマリン縮合物、3,4,5-トリオキシ安息香酸(又はそのエステル)のホルマリン縮合物、タンニン酸(又はそのエステル)又はそのホルマリン縮

合物、うるしオールホルマリン 合物。又、多価フェノールをホルマリンで縮合せしめるときフェノール、クレゾール、ハイドロキノン、サリチル酸等の単核フェノールと混合せしめても良い。

本発明に用いられる少なくとも1個のP-OH結合を有するリンの酸としては、例えばオルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、亜リン酸、ポリリン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸等が挙げられ、特にオルトリン酸が好ましい。

又、少なくとも1個のP-OH結合を有するリンの酸のエステルとしては上記のリンの酸のエステル、好ましくは炭素原子数8程度迄のアルキルエステル(水酸基を1個以上有するもの)及びヒドロキシアルキルエステル、例えば、エチル、n-ブチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシベンチル等の基を持つものが挙げられ、特にn-ブチル又は2-エチルヘキシルのモノ又はジ-リン酸エステルが好ま

しい。

又、少なくとも1個のP-OH結合を有するリンの酸の塩としては上記のリンの酸の塩、例えばカリウム、ナトリウム、リチウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、スズ、バリウム等の塩が挙げられ、特にカリウム、ナトリウム又はカルシウムの第1又は第2リン酸塩が好ましい。

本発明の被覆用樹脂組成物を調整するに当つて、ポリヒドロキシエーテル樹脂(A)は固型分として組成物中10~70重量%、好ましくは25~55重量%含まれる量で使用され、キレート化合物である(B-1)、(B-2)を使用する場合は組成物全重量に対して0.5~20重量%、好ましくは3~10重量%となる量で、またリンの酸又はエステル又は塩(B-3)を使用する場合は組成物全重量に対して0.5~10重量%、好ましくは2~5重量%となる量で使用するのが好ましい。

更に(B-1)、(B-2)、(B-3)を適宜併用する場合はその合計量が組成物全重量

に対して1~20重量%、好ましくは5~10重量%使用されるのが好ましい。

尚、本発明に用いられる希釈剤としては、種種のものが挙げられるが、例えば芳香族油樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂や一般に希釈剤として用いられるDOP、DBP、その他石油系、石炭系等の高沸点中性油分等が使用できる。また歴青物質としては、コールタール、コールタールピッチ、各種のカットバックタール、膨潤炭状物、アスファルト等が使用できる。

尚かかる本発明の組成物には必要に応じて各種の充填剤、着色顔料、防錆顔料、樹脂その他の添加剤を併用することができる。

本発明の被覆用樹脂組成物は、自然乾燥により塗膜を得ることができるが、必要ならば加熱等による強制乾燥によつても、目的とする塗膜が得られる。

以下に実施例により本発明を詳細に説明する。尚、例中部は凡て重量部を意味する。

〔実施例1〕

ビスフェノールA系ポリヒドロキシエーテル(分子量=45,000)100部とメチルエチルケトン150部にグルコースのD-ジ-没食子酸エステル20部と第2リン酸カリウム10部を混合して樹脂溶液〔I〕を得た。

〔実施例2〕

ビスフェノールB系ポリヒドロキシエーテル(分子量=35,000)100部とエチルセロソルブ70部にグリセリンのプロトカテキユ酸のトリエステル(分子量=500)17部及びリン酸モノエチル8部を混合して樹脂溶液〔II〕を得た。

〔実施例3〕

ビスフェノールA系ポリヒドロキシエーテル(分子量=80,000)100部とメチルイソブチルケトン150部とカテコールホルマリン縮合物(分子量=450)10部を混合して樹脂溶液〔III〕を得た。

〔実施例4〕

ビスフェノールB系ポリヒドロキシエーテル(分子量=75,000)100部とメチルセロソル

ブ100部とオルトリン酸モノブチル19部を混合して樹脂溶液[W]を得た。

〔比較例1〕

ビスフェノールA系ポリヒドロキシエーテル(分子量=80,000)100部とメチルイソブチルケトン150部を混合して樹脂溶液[V]を得た。

〔比較例2〕

ビスフェノールA系ポリヒドロキシエーテル(分子量=75,000)100部とメチルイソブチルケトン150部を混合して樹脂溶液[U]を得た。

実施例1～4及び比較例1～2で得られた樹脂溶液[I]～[U]を銅面銅板(1年間屋外パクロシ、浮き錆を落した銅板)に膜厚70～75 μ になるように塗布し、室温で1週間乾燥後その塗膜の物性比較を行った。結果を表1に示す。

表1から明らかなように本発明実施例は、密着性、防蝕性とも著しく比較例よりすぐれている。

表

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 |
|---------------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 樹脂溶液 [I] | 100 | | | | | |
| " [II] | | 100 | | | | |
| " [III] | | | 100 | | | |
| " [IV] | | | | 100 | | |
| " [V] | | | | | 100 | |
| " [U] | | | | | | 100 |
| 乾燥条件 | 室温 × 7 日間 | | | | | |
| 膜厚 (μ) | 70 | 75 | 75 | 70 | 70 | 75 |
| 硬度 (鉛筆)*1 | 2H | HB | H | HB | H | H |
| 密着性*2 | | | | | | |
| {ゴバン目テープ | 100/100 | 100/100 | 80/100 | 70/100 | 10/100 | 15/100 |
| {描面試験 | 10/10 | 10/10 | 8/10 | 7/10 | 2/10 | 2/10 |
| 防蝕性*2 | | | | | | |
| 耐塩水噴霧(500hrs) | 異常なし | ← | ← | ← | ハクリ | 全面ハクリ |
| 耐塩水性(1ヶ月) | 異常なし | ← | ← | ← | 部分フクレ | 全面フクレ |

*1:試験法 JIS K-5400

*2: " JIS K-2871